Absorptions- und Fluoreszenzspektren 3-atomarer Indium- und Gallium-Halogenide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Willi Wenk

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Absorptions- und Fluoreszenzspektren 3-atomarer Indium- und Gallium-Halogenide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Willi Wenk

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren A. Hagenbach und M. Wehrli.

Basel, den 13. Dezember 1940.

W. Kuhn.
Dekan.

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XIV. Jahrgang, Nr. 5/6, 1941.

Absorptions- und Fluoreszenzspektren 3-atomarer Indium- und Gallium-Halogenide

von **Willi Wenk.**

Inhalt[1]). Die Absorption der Dämpfe von $InCl_2$, $InBr_2$, InJ_2 und $GaCl_2$ wird im Gebiet zwischen 5000 ÅE und 1500 ÅE untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Salze zeigen eine weitgehende Analogie: Sie bestehen aus je vier Kontinua K_a, K_b, K_c und K_d, deren Maxima bei steigendem Druck (0,001 mm bis 1 mm Hg) nacheinander erscheinen, das kurzwelligste zuerst (Kontinuum K_d von InJ_2 wurde nicht beobachtet). Geht man vom Chlorid über das Bromid zum Jodid, so verschieben sich die Absorptionsmaxima systematisch nach längeren Wellen.

Fluoreszenzversuche an den 3-atomaren Indiumhalogeniden klären die Bedeutung der Absorptionskontinua K_c und K_d (Einstrahlung in die Kontinua K_a und K_b ergibt keine Fluoreszenz). Strahlung, die im Kontinuum K_c von $InCl_2$, $InBr_2$, InJ_2 oder im Kontinuum K_d von $InCl_2$ absorbiert wird, bewirkt folgende Photodissoziation: Vom 3-atomaren Halogenidmolekül spaltet sich ein Halogenatom ab. Das entstehende 2-atomare Indiumhalogenid-Molekül emittiert als Fluoreszenzlicht zwei Bandensysteme, die auch in Emission und Absorption bekannt sind. Ein drittes Bandensystem, das nur bei InCl einem stabilen oberen Elektronenzustand entspricht, erscheint im Fluoreszenzlicht von $InCl_2$, wenn das erregende Licht im Kontinuum K_d eingestrahlt wird. Als obere Grenze für die Abtrennungsarbeit eines Halogenatoms vom 3-atomaren Halogenidmolekül ergibt sich: 2,06 e-Volt für $InCl_2$, 1,83 e-Volt für $InBr_2$ und 1,96 e-Volt für InJ_2.

Das Fluoreszenzspektrum von $InCl_2$ enthält bei genügend kurzwelliger Anregung auch die zwei Indiumlinien 4102 ÅE und 4511 ÅE. Sie sind auf die Photodissoziation von InCl zurückzuführen, welches sich stets im Dampf von $InCl_2$ befindet. Zur Erregung dieser Atomfluoreszenz sind die Wellenlängen um 1640 ÅE am wirksamsten. Das entsprechende Anregungsmaximum von InBr liegt bei 1830 ÅE. Daraus lässt sich eine obere Grenze für die Dissoziationsarbeit von InCl zu 4,51 e-Volt und für InBr zu 3,74 e-Volt bestimmen.

Die Dämpfe von InCl und $InCl_3$ zeigen im Schumanngebiet je ein Absorptionskontinuum, dessen langwellige Grenze mit steigender Temperatur (und steigendem Druck) bis gegen das Sichtbare rückt.

---

[1]) Über den ersten Teil dieser Arbeit ist eine vorläufige Mitteilung erschienen: M. Wehrli und W. Wenk, H. P. A. **12**, 559, 1939. Über den zweiten Teil wurde an der Tagung der Schweiz. Physikal. Gesellschaft referiert: W. Wenk. H. P. A. **13**, 345, 1940.

Einleitung.

In den letzten Jahren ist es gelungen, aus dem spektroskopischen Verhalten 3- und mehratomarer Halogeniddämpfe Aufschlüsse über den Bau und die Bindungsfestigkeit ihrer Moleküle zu gewinnen. Dies ist durch die Analyse von Bandenspektren möglich, oder, wo solche fehlen, enthält das Absorptionsspektrum wenigstens ein oder mehrere kontinuierliche Gebiete. Die Photodissoziationsprozesse, welche durch die Lichtabsorption in diesen Kontinua eingeleitet werden, lassen sich oft aus Fluoreszenzbeobachtungen ermitteln. Werden nämlich bei der Dissoziation die Teile optisch angeregt, so geben sie durch die nachfolgende Emission des ihnen eigenen Fluoreszenzlichtes sich selbst und die ihnen mitgeteilte Energie zu erkennen.

So wurden von Terenin[1]) und Wieland[2]) die Dämpfe der 3-atomaren Quecksilberhalogenide in Absorption und Fluoreszenz bis hinunter ins Schumanngebiet untersucht. Oeser[3]) wandte ihre Methoden auf die 3-atomaren Cadmium- und Zinkhalogenide an, die mit dem Quecksilber zusammen die 2. Nebengruppe des periodischen Systems ausmachen. Bei sechs verschiedenen Salzen dieser Gruppe wurden im Fluoreszenzlicht jeweils die Bandensysteme der entsprechenden 2-atomaren Halogeniddämpfe gefunden.

Es wäre nun erwünscht, wenn die 3-atomaren Halogenide der Metalle aus der 3. Gruppe des periodischen Systems (B, Al, Ga, In, Tl) in gleicher Weise untersucht werden könnten. Die stabilen Halogeniddämpfe dieser Metalle sind aber normalerweise 4-atomar oder — wenn polymerisiert — gar 8-atomar. Ihre 3-atomaren Halogenide sind nur kurzlebige Radikale. Einzig Gallium und Indium bilden auch 3-atomare Halogenide, die chemisch stabil sind.

Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit die Salze dieser Metalle, als Vertreter der 3. Gruppe des periodischen Systems, auf ihr spektroskopisches Verhalten untersucht.

I. Absorption.

§ 1. *Apparatur.* Die konstruierte Absorptionsapparatur erlaubt eine Untersuchung der Salzdämpfe im Gebiet zwischen 5000 ÅE und 1500 ÅE. Ihr Bau ist aus Fig. 1 ersichtlich.

§ 2. *Herstellung der Substanzen.* Alle Salze werden selbst hergestellt nach von Thiel, Wehrli, Miescher u. a.[4]) angegebenen

[1]) A. Terenin, Z. f. Phys. **44**, 713, 1927.
[2]) K. Wieland, Z. f. Phys. **76**, 801; **77**, 157, 1932.
[3]) E. Oeser, Z. f. Phys. **95**, 699, 1935.
[4]) Vgl. Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie **36** und **37**.

Methoden. Zur Darstellung von $InCl_2$ und $GaCl_2$ leitet man reinstes Salzsäuregas zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und mit getrocknetem Reinstickstoff und wenig Wasserstoff gemischt über das erhitzte Metall. Spuren von Wasserstoff genügen, um die Bildung von 4-atomarem Salz oder Oxichlorid zu verhindern. Durch mehrfaches Umdestillieren im N_2-Strom treibt man das überschüssige HCl-Gas aus. Weil die In- und Ga-Halogenide durch den Wasserdampf der Luft in kürzester Zeit zersetzt werden, verlangt ihre Darstellung besondere Vorsicht: das letzte Stück des Pyrexrohres, in dem sich das Chlorid schliesslich ansammelt, schmilzt man ab und öffnet es erst wieder unmittelbar vor dem Einführen in die Vakuumapparatur.

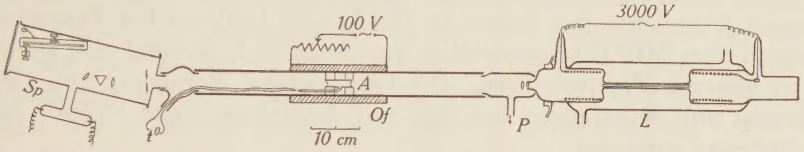


Fig. 1.
Absorptionsapparatur.
L = Wasserstofflampe. Of = elektrisch geheizter Porzellanofen. P = doppelstufige Ölpumpe. Sp = Flusspat-Vakuum-Spektrograph von Schmidt-Ott[1]). t^0 = Thermoelement zur Messung der Substanztemperatur im Ansatzrohr des Absorptionsgefässes. A = Absorptionsgefäss aus Quarz mit dünnwandigen Fenstern.

$InCl$ wird aus $InCl_2$ und Indium gewonnen, die in einem evakuierten und abgeschmolzenen Pyrexröhrchen zusammen erwärmt werden.

$InCl_3$ erhält man durch Überleiten eines Gemisches von Chlor und Stickstoff über erhitztes Indium. Die Reinigung erfolgt in gleicher Weise wie bei $InCl_2$.

Zur Darstellung von $InBr_2$ wird Bromdampf in einem Strom von trockenem, sauerstoffreiem Stickstoff über erhitztes Indium geleitet.

InJ_2 entsteht, wenn man abgewogene Mengen von Indium und Jod unter Hochvakuum erwärmt.

Beim Umdestillieren im Hochvakuum bleiben sichtbare Verunreinigungen zurück. Die zu dieser Reinigung nötige Temperatur bringt leider die Salze teilweise zur Dissoziation. Im Dampf über dem 3-atomaren Chlorid z. B. befinden sich auch 2- und 4-atomare Moleküle in geringer Konzentration. Bei den 2-atomaren Indiumhalogeniden hingegen kann man nach Wehrli und Miescher[2])

[1]) H. D. Schmidt-Ott, Z. f. Phys. **69**, 724, 1931.
[2]) M. Wehrli und E. Miescher, H. P. A. **7**, 298 und 391, 1934.

durch Beigabe von Indium in das Absorptionsgefäss die Bildung mehratomarer Moleküle verhindern.

Vor dem *Einfüllen der Salze* werden die Absorptionsgefässe mindestens eine Stunde unter Hochvakuum auf Rotglut gehalten. Das Hochvakuum wird durch eine doppelstufige Quecksilberdiffusionspumpe erzeugt und mit einem Geisslerrohr kontrolliert. Salze, die auch bei stärkerer Erwärmung nicht zerfallen, werden unter Hochvakuum in das Absorptionsgefäss hineindestilliert. $GaCl_2$ und InJ_2 aber erwärmt man nur gelinde mit Hilfe eines elektrischen Ofens und leitet sie teils flüssig, teils dampfförmig durch ein geneigtes Verbindungsrohr in das evakuierte Absorptionsgefäss, das darauf an einer vorbereiteten Stelle abgeschmolzen wird. Beim Versuch, $GaCl_2$ umzudestillieren zeigte sich nämlich, dass die *teilweise Umsetzung* des Salzes in $GaCl_3$ und Gallium bei Temperaturen über 300° C *unvermeidlich* ist. Auch InJ_2 zersetzt sich leicht bei höheren Temperaturen. Die beschriebene Reinigung von Gefässen und Substanzen hat sich mit Ausnahme eines Falles[1]) als genügend erwiesen.

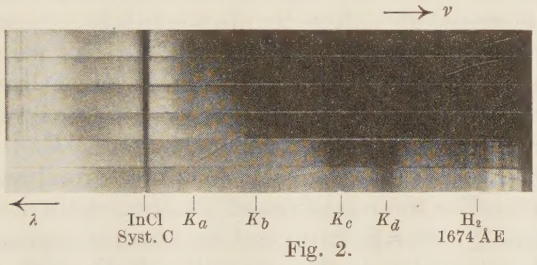
Bei $InCl_2$ soll auch die *Absorption des überhitzten Dampfes* untersucht werden. Zu diesem Zweck wird das Salz in ein Absorptionsgefäss gefüllt, das ein langes Ansatzrohr und daran zwei gut entgaste Abschmelzstellen besitzt. Nach dem Abschmelzen an der ersten Stelle kann man mit zwei elektrischen Öfen erreichen, dass sich im Absorptionsgefäss der gewünschte Druck des gesättigten Dampfes einstellt, während alles überschüssige Salz im Ansatzrohr zurückbleibt. Durch Abschmelzen an der zweiten Stelle wird dieser Füllungszustand des Gefässes festgehalten.

§ 3. *Messmethodik.* Die Wasserstofflampe wird zur Exposition eingeschaltet, wenn sich im Absorptionsrohr das thermische Gleichgewicht bei der gewünschten Temperatur eingestellt hat, und die Apparatur bis auf etwa 0,005 mm Hg evakuiert ist. Ein kleines Gefäss mit stets frischem Phosphorpentoxyd verbessert das Vakuum. Die Expositionszeiten betragen 5—25 Min., je nach Wellenlängenregion. Die Kassette lässt sich mit Hilfe eines Elektromagneten von aussen verschieben, so dass im geschlossenen Spektrographen vier Aufnahmen auf die gleiche Platte gemacht werden können. Neben Hilgers Schumann-Platten kommen auch „Special Ilford QIII-Plates" zur Verwendung. Die Schicht der letzteren ist gegen mechanische Verletzungen fast so unempfindlich wie die der gewöhnlichen Platten. Ausserdem schleiern sie nicht, sind aber weniger kontrastreich als Schumann-Platten. Deshalb empfiehlt

[1]) $InBr_2$ war durch $HgBr_2$ verunreinigt, s. § 8.

sich für QIII-Platten die Verwendung von Hydrochinon-Entwickler. Leider verlangen sie etwa drei mal längere Expositionszeiten als Schumann-Platten. Bei der Ausmessung der Aufnahmen dienen die Emissionslinien des Wasserstoffmoleküls als Bezugslinien. Aufnahmen der CO-Banden[1]) und des Al-Funkens ergeben zusammen die Dispersionskurve. Die kurzwellige Grenze des untersuchten Gebietes ist durch die Absorption der dünnen Quarzfenster bestimmt. Sie verschiebt sich mit der Temperatur von ca. 1490 ÅE bei 20° C bis ca. 1650 ÅE bei 400° C. Die Absorptionsmaxima werden bei möglichst niedriger Temperatur gemessen, da sich die Kontinua mit steigender Temperatur etwas nach längeren Wellen verschieben und verbreitern. Wellenlängenbestimmungen von Absorptionsmaxima sind je nach Region mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 5 bis ± 15 ÅE behaftet. Wo Drucke angegeben sind, wurden sie aus den Messungen von Robert[2]) extrapoliert (seine Untersuchungen erstrecken sich über das Gebiet von 1 mm bis 760 mm Hg). Die Fehler der Temperaturmessung werden auf ca. $\pm 10°$ C geschätzt.

Ergebnisse der Absorption.



t °C	p	
357°	5	mm Hg
340°	1	„
324°	0,3	„
307°	0,1	„
290°	0,03	„
272°	0,01	„

Fig. 2.

$InCl_2$ Absorptionskontinua K_a, K_b, K_c, K_d.
Vakuum-Flusspatspektrograph, Ilford Q III-Platten.
t^0 = Substanztemperatur, p = Sättigungsdruck, λ = Wellenlänge.

§ 4. *Indiumchloride.* In Fig. 2 sind 5 Absorptionsaufnahmen reproduziert, die bei verschiedenen Temperaturen an einem mit $InCl_2$ gefüllten Rohr gemacht wurden. Sie enthalten das bekannte, von Wehrli und Miescher (l. c.) gefundene Bandensystem C des InCl, welches schon bei kleinen Partialdrucken von InCl erscheint. Daneben erkennt man 4 kurzwellige Kontinua K_a, K_b, K_c und K_d, die bei steigendem Druck nacheinander erscheinen, das kurzwelligste K_d zuerst. Genauere Daten enthält Tabelle 1.

[1]) Die Wellenlängen der CO-Banden wurden der Arbeit von L. B. Headrick und G. W. Fox, Phys. Rev. **35**, 1034, 1930, entnommen.

[2]) C. Robert, H.P.A. **9**, 405, 1936.

Tabelle 1.

Absorptionskontinua von $InCl_2$.

Absorptions-kontinuum	K_a	K_b	K_c	K_d
λ	2390 ÅE	2160 ÅE	1920 ÅE	1818 ÅE
V	5,16 e-Volt	5,71 e-Volt	6,42 e-Volt	6,78 e-Volt
t^0	285°	260°	257°	237°
p	0,03 mm	0,005 mm	0,004 mm	0,001 mm
i	1	6	36	50

λ = Wellenlänge des Absorptionsmaximums
V = Energie eines absorbierten Lichtquants in Elektronvolt
t^0 = Temperatur der Substanz, bei der das betr. Kontinuum erscheint, in Celsiusgraden
p = Sättigungsdruck von $InCl_2$ bei t^0 C in mm Hg
i = geschätzte relative Intensität bei gleichem Druck.

Dass diese Absorptionskontinua $InCl_2$ zum Träger haben, beweisen die folgenden Versuche: Ein mit *InCl* gefülltes Rohr gibt in Absorption die gleichen Kontinua K_a, K_b, K_c, K_d, jedoch schwächer und von einem ausgedehnten Kontinuum überdeckt, dessen langwellige Grenze sich mit wachsendem Druck gegen Rot verschiebt. Bei $p = 1$ mm Hg befindet sie sich bei 2200 ÅE. Wird mit InCl noch etwas überschüssiges Indium in das Absorptionsgefäss eingefüllt, so verschwinden die 4 Kontinua K_a–K_d. Es bleibt das flache Kontinuum, das mit dem von Robert (l. c.) am InCl-Dampf im nahen Ultraviolett festgestellten Kontinuum identisch ist. Innerhalb des untersuchten Gebietes ($\lambda \geqq 1500$ ÅE) tritt nun kein Absorptionsmaximum mehr auf. Das Verschwinden der Kontinua K_a—K_d beweist, dass sie entweder $InCl_2$ oder $InCl_3$ zum Träger haben, aber nicht InCl. Ob $InCl_2$ oder $InCl_3$, entscheiden Absorptionsaufnahmen an einem mit *$InCl_3$* gefüllten Rohr. Diese zeigen nämlich wieder die Kontinua K_a—K_d, jedoch schwächer als bei $InCl_2$ und gleichzeitig von einem ausgedehnten Kontinuum überdeckt. Die langwellige Grenze des letzteren verschiebt sich mit steigendem Druck rasch gegen das Sichtbare. Der Vergleich mit der von Robert angegebenen Absorptionsgrenze (2400 ÅE bei $p = 1$ mm Hg) zeigt, dass es sich dabei um das vom genannten Verfasser festgestellte, $InCl_3$ zugehörige Absorptionskontinuum handelt. Der Träger der Kontinua K_a, K_b, K_c und K_d hingegen muss das 3-atomare $InCl_2$ (oder eines seiner Polymere) sein; denn diese Absorptionskontinua treten auf und verschwinden mit diesem Molekül und sind im Spektrum des Dampfes über $InCl_2$ am intensivsten ausgebildet.

§ 4. *$InCl_2$-Dampf überhitzt.* Die Frage, ob die 4 Absorptionskontinua K_a, K_b, K_c, K_d dem Molekül $InCl_2$ selbst oder einem seiner Polymere In_2Cl_4 oder In_3Cl_6 zuzuschreiben sind, wird durch Absorptionsversuche an überhitztem $InCl_2$-Dampf entschieden. Robert (l. c.) schliesst nämlich aus seinen Druckmessungen, dass $InCl_2$ oberhalb 590° C sicher nicht mehr polymerisiert ist. Wenn eines der Absorptionskontinua zu In_2Cl_4 gehörte, würde an dieser Stelle des Spektrums der Dampf bei Temperaturen über 590° C und gleichbleibendem Druck wieder durchsichtiger werden, da die Trägermoleküle des betreffenden Kontinuums verschwinden. Ein Absorptionskontinuum des Monomers hingegen erfährt bei höheren Temperaturen eine Verbreiterung, weil mit steigender Temperatur eine wachsende Zahl von Molekülen in höhere Oszillationsstufen des Grundzustandes gelangt, und eine Verstärkung, weil sich der Partialdruck des Monomers mit dem Rückgang der Polymerisation vergrössert. Von den beiden Absorptionsrohren für die Messung des überhitzten $InCl_2$-Dampfes wurde das erste bei 270° C und einem Druck von 0,01 mm Hg abgeschmolzen. Bei Temperaturen über 270° C ist der Dampf in diesem Gefäss überhitzt. Die Dampfdichte bleibt darin so gering, dass sich die Absorption im Gebiete der Kontinua K_c und K_d noch bei 600° C verfolgen lässt. Im zweiten Gefäss, das bei 307° C und einem Druck von 0,1 mm Hg abgeschmolzen wurde, ist die Dichte so gross, dass man daran die Veränderungen der andern Kontinua K_a und K_b bei 600° C untersuchen kann. Alle 4 Kontinua zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei der Erwärmung auf 590° C, wo die Polymerisation aufhört, verstärken sie sich. Neben dieser Verstärkung tritt auch eine Verbreiterung der Absorptionskontinua auf, so dass keine Maxima mehr zu erkennen sind. Es handelt sich dabei um eine normale Temperaturverbreiterung. Daraus folgt, dass die Träger des Spektrums bei höheren Temperaturen nicht verschwinden, sondern dass sich im Gegenteil die Zahl der Trägermoleküle vergrössert. Die Verstärkung aber zeigt deutlich, dass die 4 Kontinua K_a, K_b, K_c, K_d dem 3-atomaren Monomer *$InCl_2$* zuzuordnen sind.

§ 5. Das *Absorptionsspektrum von $InBr_2$* besteht aus 4 Kontinua, die jenen von $InCl_2$ vollkommen entsprechen. Deshalb werden sie gleichfalls mit K_a, K_b, K_c, K_d bezeichnet. Tabelle 2 enthält die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die Substanztemperaturen t^0 C, bei denen sie sich deutlich ausbilden. Ihnen entsprechen Sättigungsdrucke von 0,02—1 mm Hg. Wie beim Chlorid erscheinen die Kontinua des Bromids bei steigendem Druck nacheinander, das kurzwelligste K_d zuerst. Der Vergleich

mit dem Chlorid (Tabelle 2) zeigt, dass alle 4 Maxima von $InBr_2$ gegenüber den entsprechenden von $InCl_2$ systematisch nach langen Wellen verschoben sind. Die genannten Tatsachen werden in Anbetracht der nahen chemischen Verwandtschaft von $InBr_2$ und $InCl_2$ als genügend erachtet, um die Zuordnung des gefundenen Absorptionsspektrums zu $InBr_2$ sicherzustellen.

Tabelle 2.

Absorptionskontinua der 3-atomaren Halogenide.

Salz	Maxima kontinuierlicher Absorption							
	K_a		K_b		K_c		K_d	
	ÅE	t^0 C	ÅE	t^0 C	ÅE	t^0 C	ÅE	t^0 C
$InCl_2$	2390	325°	2160	290°	1920	287°	1818	278°
$InBr_2$	2555	300°	2275	280°	2060	260°	1895	200°
InJ_2	2640	150°	2465	140°	2100	130°	—	—
$GaCl_2$	2275	178°	2130	150°	1990	128°	1735	82°

§ 6. *InJ_2.* Die Absorption des Dampfes über InJ_2 ist mit weniger deutlichen Absorptionsmaxima ausgezeichnet als jene von $InCl_2$ oder $InBr_2$. Das ausgeprägteste relative Maximum liegt bei 3080 ÅE. Genau an dieser Stelle liegt aber ein Absorptionsmaximum von InJ[1]). Da dieses 2-atomare Molekül sich ebenfalls im Absorptionsrohr befindet, ist es als Träger des beobachteten Kontinuums zu betrachten. Auf der kurzwelligen Seite desselben nimmt die Absorption fast gleichmässig zu bis an das Ende des untersuchten Gebietes. Die Wellenlängen von drei sehr flachen relativen Maxima sind in Tabelle 2 eingetragen. Erst die Fluoreszenzversuche (vgl. § 13) werden beweisen, dass das kurzwelligste dieser Kontinua als K_c zu bezeichnen ist. Ob bei InJ_2 ebenfalls ein Absorptionskontinuum K_d existiert, lässt sich nicht entscheiden. Wenn es vorhanden ist, wird es durch die ausgedehnten Kontinua von InJ und InJ_3 überdeckt.

§ 7. *$GaCl_2$.* Absorptionsaufnahmen am Dampf über $GaCl_2$ ergeben ebenfalls 4 Kontinua (vgl. Tabelle 2). Das kurzwelligste erscheint bei der niedrigsten Temperatur (82° C). Die übrigen folgen mit wachsendem Druck in der Reihenfolge zunehmender Wellenlängen. Das langwelligste Kontinuum wird wie bei den In-Halogeniden als K_a bezeichnet, die übrigen als K_b, K_c, K_d.

[1]) Vgl. M. Wehrli und E. Miescher, l. c. Dem teilweise prädissoziierten Bandensystem C von InCl (vgl. § 4) entspricht bei InBr ein Fluktuationsspektrum und bei InJ ein Kontinuum.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Laubengayer und Schirmer[1]) über die Galliumchloride werden die Dampfdrucke von $GaCl_2$ angegeben. Die Existenz des Monomers $GaCl_2$ (neben Polymeren) wird aus dem Dampfdruck für die Temperaturen zwischen 400° C und 470° C gefolgert. Wenn aber die Absorptionskontinua K_a—K_d dem Monomer $GaCl_2$ angehören, wie aus Analogie mit $InCl_2$ anzunehmen ist, so müssen die 3-atomaren Moleküle im Dampf über $GaCl_2$ schon von 130° C an auftreten. (Kontinuum K_d erscheint nämlich bei 82° C Substanztemperatur, und die Rohrtemperatur liegt ca. 50° höher.)

§ 8. *Diskontinua.* In den Absorptionsaufnahmen der Dämpfe von $InCl_2$ und $InBr_2$ finden sich neben den beschriebenen Kontinua auch einzelne Diskontinua. Im Dampf über $InCl_2$ treten bei 300° C drei diffuse Banden auf. Ihre Wellenlängen betragen 1970, 2002 und 2042 ÅE. Der Träger dieses Systems kann nicht angegeben werden.

Das Spektrum des Dampfes über $InBr_2$ enthielt ebenfalls ein Diskontinuum. Eine genauere Untersuchung am 1m-Vakuumgitter ergab 40 Kanten eines diffusen Bandensystems. Der Vergleich mit dem bekannten System von $HgBr_2$[2]) zeigte jedoch, dass es sich um eine Verunreinigung durch dieses Salz handelte.

Zusammenfassung: Die Absorptionsspektren der 3-atomaren Halogenide $InCl_2$, $InBr_2$, InJ_2 und $GaCl_2$ enthalten im Ultraviolett je 4 Absorptionskontinua K_a, K_b, K_c und K_d (mit Ausnahme von InJ_2, an dem K_d nicht beobachtet wurde).

Beim Übergang vom Chlorid zum Bromid und Jodid rücken die Absorptionskontinua nach längeren Wellen (Vgl. Tab. 2). Eine Verschiebung im gleichen Sinne zeigt sich auch bei den Spektren der 2-atomaren Gallium-, Indium- und Thallium-Halogenide und bei den 3-atomaren Quecksilber- und Cadmium-Halogeniden (l. c.).

Wird Indium durch Gallium ersetzt, so verschieben sich beim 3-atomaren Chlorid die Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellen. Bei den 2-atomaren Halogeniden der dritten Gruppe des periodischen Systems stellten Miescher und Wehrli (l. c.) eine fast genau lineare Abhängigkeit der Termhöhen von der Summe der Ordnungszahlen der Atome fest. In Fig. 3 sind die Absorptionsmaxima der untersuchten 3-atomaren Halogenide im Volt-Masstab als

[1]) A. W. Laubengayer und F. B. Schirmer, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1978, 1940. Da die Temperaturen, bei denen der $GaCl_2$-Dampf untersucht wurde, unter dem Schmelzpunkt liegen, können die Sättigungsdrucke nicht aus den für Temperaturen über dem Schmelzpunkt vorliegenden Druckmessungen extrapoliert werden.

[2]) Vgl. M. Wehrli, H.P.A. **11**, 339, 1938.

Funktionen von $\sum_{\nu=1}^{3} Z_\nu$ dargestellt, wo Z_ν die Ordnungszahlen der Atome im Trägermolekül bedeuten. Den 4 Kontinua K_a—K_d entsprechen 4 Gerade, die nahezu parallel sind. Die aufgetragenen Absorptionsmaxima weichen durchschnittlich um 0,1 e-Volt von den Geraden ab, wobei zu berücksichtigen ist, dass ihre Bestimmung mit einem mittleren Fehler von $\pm 0{,}06$ e-Volt behaftet ist.

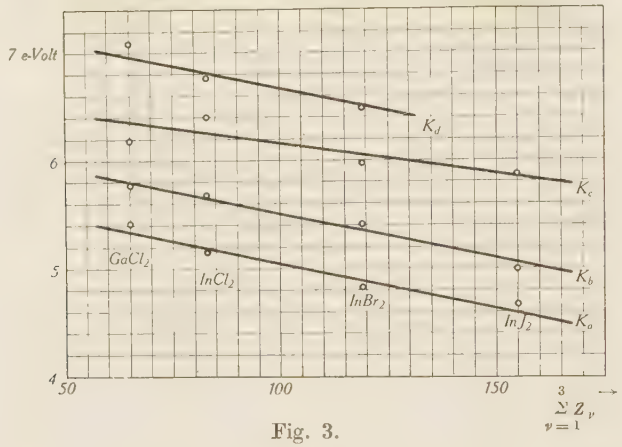


Fig. 3.

Absorptionsmaxima der Salzdämpfe MX_2 als Funktionen von $\sum_{\nu=1}^{3} Z_\nu$.
M = In oder Ga, X = Cl, Br oder J, Z_ν = Ordnungszahlen der Atome.

Jedes der 4 Absorptionskontinua ist Anregungsgebiet für mindestens einen Photodissoziationsprozess. Von den untersuchten Salzmolekülen kann also jedes auf mindestens vier Arten photodissoziieren. Über die dabei entstehenden Dissoziationsprodukte und deren Anregung geben *Fluoreszenzversuche* Auskunft, die in den folgenden Paragraphen beschrieben sind.

II. Fluoreszenz.

§ 9. *Apparaturen.* Zur Untersuchung der Dissoziationsfluoreszenz 3-atomarer Indiumhalogenide werden verschiedene Apparaturen verwendet: eine erste für die Einstrahlung im Schumanngebiet, eine andere für die Einstrahlung im Quarz-Ultraviolett und schliesslich eine kleine photographische Kamera, die in Verbindung mit einer der genannten Apparaturen gestattet, das Fluoreszenzlicht unzerlegt zu photographieren.

a) Für die Fluoreszenzversuche, bei denen das erregende Licht dem *Vakuum-Ultraviolett* angehört, wurde die von *Wieland* (l. c.)

beschriebene Apparatur mit nur unwesentlichen Änderungen nachkonstruiert. Die Apparatur ist in Fig. 4 schematisch dargestellt und in Fig. 6, zusammen mit der angesetzten Kamera, photographiert. Der kondensierte Funke wird von einem Streutransformator[1]) mit regulierbarem magnetischem Nebenschlussjoch gespiesen. Dessen Primärseite ist an 190 Volt Wechselstrom angeschlossen. Sekundär beträgt seine Spannung 15000 Volt und seine Leistung 1 kW. Zwei „Minosflaschen" mit einer Kapazität von je 4000 cm und eine Sicherheitsfunkenstrecke sind dem kondensierten Funken (F) parallel geschaltet. Als Elektroden dienen

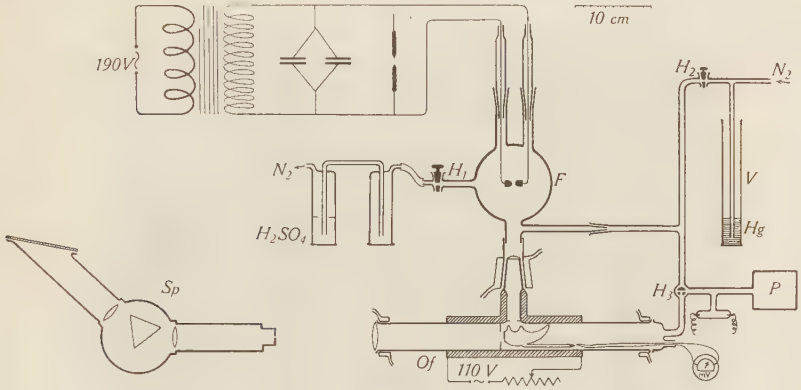


Fig. 4.
Vakuum-Fluoreszenz-Apparatur (a).
F = Funke; H_1, H_2, H_3 = Hähne; Of = Ofen; P = Pumpe; Sp = Spektrograph; V = Überdruckventil.

kurze Rundstäbe aus Silber, Zink, Aluminium oder Calcium. Der Funke brennt in einem Pyrexkolben, der von sauerstoffreiem Stickstoff durchströmt wird. Der Stickstoff strömt aus der Stahlflasche durch das Überdruckventil (V) in den Pyrexkolben und durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure wieder hinaus. Der Reinstickstoff ist für ultraviolettes Licht bis 1400 ÅE durchlässig. Der elektrische Ofen (Of) besteht aus einem Pyrexrohr und wird von einer doppelstufigen Pfeifferpumpe evakuiert. Er ist mit dem Pyrexkolben durch einen Normalschliff verbunden, dessen messingene Hülse mit Wasser gekühlt wird. Auf den Kern des Schliffes ist eine Flusspatlinse aufgekittet (Brennweite 5 cm, Durchmesser 23 mm), die das Vakuum des Ofens abschliesst und das Funkenlicht in das Fluoreszenzgefäss wirft. Dieses evakuierte Gefäss aus

[1]) Streutransformator aus den elektrotechnischen Werkstätten E. Schwob, Basel.

geschmolzenem Quarz[1]) enthält einige Hundertstel Gramm des zu untersuchenden Salzes. Es lässt das erregende Licht durch ein dünnwandiges, bis 1500 ÅE durchlässiges Fenster eintreten (s. Fig. 4). Das Fluoreszenzlicht wird durch ein planparalleles Fenster hindurch beobachtet, dem gegenüber sich eine aussen mit Russ geschwärzte Wood'sche Lichtfalle befindet. An der kältesten Stelle des Gefässes wird mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes die Temperatur gemessen. Eine Quarzlinse (Durchmesser 4 cm, Brennweite 6,5 cm) schliesst den Ofen gegen den Spektrographen (*Sp*) hin und bildet das Fluoreszenzlicht auf dessen Spalt ab. Der verwendete grosse Quarzspektrograph von Fuess hat das Öffnungsverhältnis 1:11.

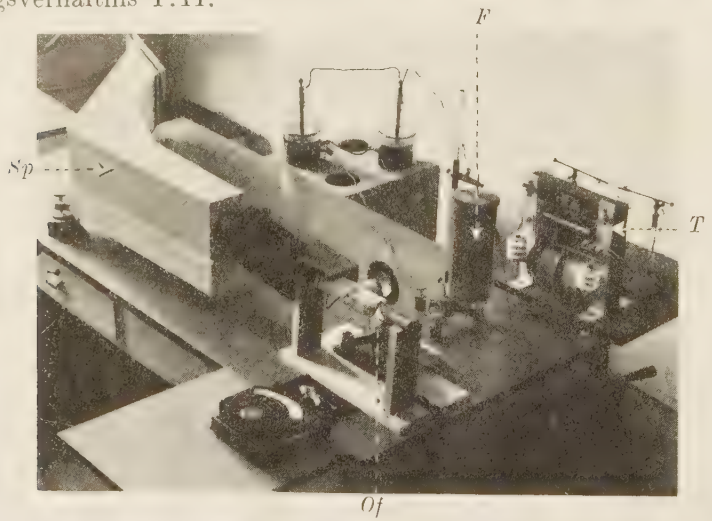


Fig. 5.
Fluoreszenz-Apparatur (b).
F = Funke, *Of* = Ofen, *Sp* = Glasspektrograph, *T* = Transformator.

b) Für Fluoreszenzuntersuchungen mit Einstrahlung im *Quarz-Ultraviolett* (oberhalb 1850 ÅE) wird eine lichtstärkere Apparatur verwendet, die in Fig. 5 abgebildet ist. Der kondensierte Funke (*F*), welcher in der oben beschriebenen Weise gespiesen wird, brennt in Luft. Als Elektroden dienen schneidenförmig zugefeilte Rundstäbe aus Aluminium, Zink, Eisen, Silber oder Cadmium, deren Durchmesser 5 mm und deren Abstand 5—7 mm beträgt. Eine grosse Quarzlinse (Durchmesser 5,6 cm, Brennweite 8 cm) erzeugt ein lichtstarkes Bild des Funkens im Innern des oben beschriebenen Fluoreszenzgefässes. Zwischen Funken und Linse werden nötigen-

[1]) Alle verwendeten Quarzgefässe wurden von der Usine Silectra, Uster geliefert.

falls Filter eingeschoben. Der elektrische Ofen (*Of*) besteht in diesem Fall aus einem Stahlrohr mit einem gegen den Funken offenen, konischen Ansatz. Eine zweite Quarzlinse bildet das Innere des Fluoreszenzgefässes auf den Spalt des Spektrographen (*Sp*) ab. Sie verschliesst zugleich das eine Ende des elektrischen Ofens. Das andere Ende trägt einen eisernen Deckel mit zwei Bohrungen für das Thermoelement. Wegen der grösseren Lichtstärke wird für Fluoreszenzlicht, dessen Wellenlängen oberhalb 3900 ÅE liegen, ein im hiesigen Institut konstruierter Glasspektrograph verwendet, der mit einer Optik von Hilger & Co. Ltd. ausgerüstet ist. Sein Öffnungsverhältnis beträgt 1:7.

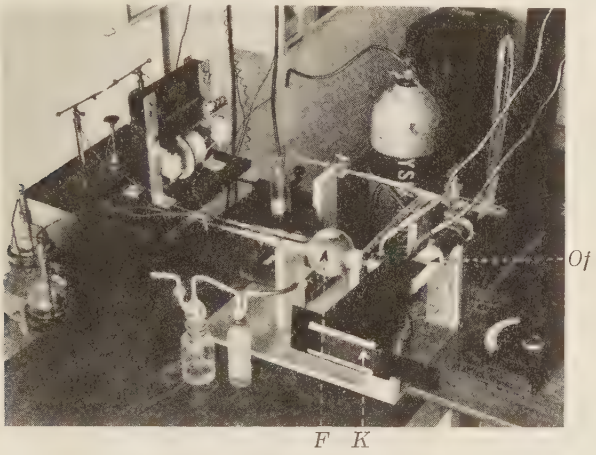


Fig. 6.
Vakuum-Fluoreszenz-Apparatur mit Kamera (c).
F = Funke, *Of* = Ofen, *K* = Kamera.

c) Fluoreszenzen geringer Intensität, die vollständig im Ultraviolett liegen, sind sehr schwer zu finden, da man gleichzeitig den günstigsten Druck und die geeigneten Funkenelektroden suchen muss. Dabei hat sich das Photographieren des unzerlegten Fluoreszenzlichtbüschels als vorteilhaft erwiesen.

Bei den beiden Apparaturen a) und b) kann an Stelle des Spektrographen eine kleine *Kamera* (*K* in Fig. 6) an den Ofen angesetzt werden. Wo sich sonst der Spalt des Spektrographen befindet, liegt jetzt eine photographische Platte, auf die der fluoreszierende Lichtkegel abgebildet wird.

§ 10. *Versuchsmethodik und Vorversuche.* Die Füllung der Fluoreszenzgefässe erfolgt in gleicher Weise wie die der Absorptionsgefässe (vgl. § 2). Die *Vakuum-Fluoreszenzapparatur*

wird vor jeder Aufnahme vollständig evakuiert und auf ihre Dichtigkeit geprüft. Dann stellt man den Hahn H_3 (Fig. 4) so, dass die Pumpe nur noch mit dem Ofen verbunden bleibt, während der Funkenkolben sich mit Stickstoff füllt. Hat der elektrische Ofen das Fluoreszenzgefäss auf die gewünschte Temperatur gebracht, so schaltet man den Funken ein. Während der Aufnahme strömt der Reinstickstoff durch den Kolben, und die Pumpe läuft ununterbrochen. In den Spektrographen und in der Kamera werden für das Gebiet zwischen 2500 und 4200 AE Radio-Eclair-Platten[1]), für das Sichtbare Agfa-ISS-Platten verwendet. Als Vergleichsspektren dienen die Funkenlinien, welche als Streulicht stets neben dem Fluoreszenzspektrum auftreten, oder das Eisenspektrum.

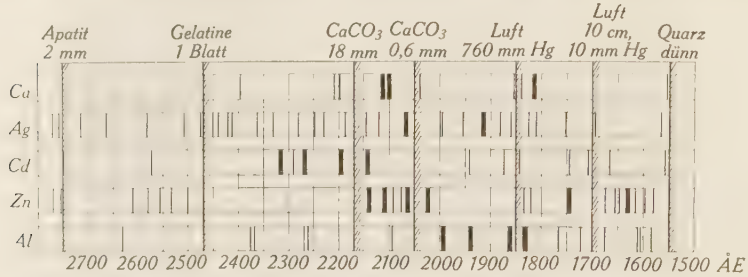


Fig. 7.
Funkenspektren und Filter.

Vorversuche an $HgCl_2$, die zum Ausprobieren der Apparatur a) gemacht wurden, ergaben befriedigende Resultate. Die ersten Versuche an $InCl_2$ zeigten jedoch, dass die Dissoziationsfluoreszenz dieses Salzes, wenn sie überhaupt existiert, sehr viel schwächer sein muss als jene von $HgCl_2$. Es war deshalb eine lichtstärkere Apparatur nötig, die in § 9 unter b) beschrieben wurde. Mit Ausnahme von Kontinuum K_d von $InCl_2$, das im Schumanngebiet liegt, lassen sich alle Absorptionskontinua von $InCl_2$, $InBr_2$ und InJ_2 mit dieser Apparatur untersuchen. Die Belichtungszeiten betragen 3—18 Stunden. Bei so langen Belichtungszeiten gestaltet sich der Entscheid darüber, ob die Einstrahlung in ein bestimmtes Kontinuum der Tabelle 2 überhaupt Fluoreszenz erregt, äusserst mühsam. Die Verwendung der kleinen Kamera erleichtert die Aufgabe, denn mit ihrer Hilfe können selbst schwache Fluoreszenzen in ca. 5 Minuten photographiert werden. Die Kamera ist auch geeignet zur raschen Bestimmung der wirksamen Funken und der günstigsten Temperatur.

[1]) Radio-Eclair-Platten von der Fa. Guilminot, Paris.

Zur genauen Abgrenzung der Anregungsgebiete müssen Filter in den Strahlengang des erregenden Lichtes eingeschaltet werden. In Vorversuchen wurden die Durchlässigkeitsgrenzen verschiedener Filter mit Hilfe einer Wasserstofflampe und eines Cadmiumfunkens bestimmt. Ihre Durchlässigkeitsgrenzen und die stärksten Linien der verwendeten Funken sind in Fig. 7 dargestellt. Neben den dort eingezeichneten Kalkspatfiltern von 0,6 und 18 mm Dicke werden auch solche von 3 und 6 mm verwendet[1]).

Tabelle 3.

Fluoreszenz von $InCl_2$ (Anregung oberhalb 1850 ÅE).

Im Fluoreszenzlicht beobachtete Sequenzen		Wellenlängen der in Emission intensivsten Kanten (nach Wehrli und Miescher, l. c.)
$v'—v''$	ÅE	ÅE
	System A von InCl	
1	3558	3557, 3554, 3552
2	3514	3515, 3513, 3512
3	3473	3472, 3471
	System B von InCl	
−2	3577	3578[0])
−1	3536	3538, 3535
0	3500	3499, 3497
1	3455	3458, 3457, 3455
2	3423	3419, 3418, 3417

[0]) berechnet, in Emission nicht beobachtet.

v', v'' = Oszillationsquantenzahlen im oberen und unteren Elektronenzustand.

§ 11. *Fluoreszenz von $InCl_2$.* $InCl_2$-Dampf wird bei einem Druck von 0,05 mm Hg durch einen in Luft brennenden Cd-Funken zu einer schwachen Fluoreszenz angeregt. Ein ebenfalls in Luft brennender Funke zwischen Reinsilberelektroden vermag die gleiche Fluoreszenz etwas stärker zu erregen. Das Fluoreszenzspektrum besteht aus wenigen Banden im Gebiet zwischen 3400 und 3650 ÅE. Der Vergleich mit dem Emissionsspektrum von InCl (Tabelle 3) zeigt, dass die Fluoreszenz aus den beiden Bandensystemen A und B dieser Moleküle besteht. Im Fluoreszenzspektrum (Expositionszeit 3 Stunden, Spaltweite ca. 0,1 mm) sind

[1]) Diese Filter verschiedener Dicke wurden durch Spalten und Schleifen eines Doppelspates gewonnen, den uns das Naturhistorische Museum Basel geschenkt hat. Herrn Prof. M. Reinhard und Herrn Dr. O. Grütter möchte ich für dieses Geschenk auch an dieser Stelle bestens danken.

die Sequenzen ($v' - v'' = \text{const.}$) der beiden Bandensysteme nicht aufgelöst. Die zweite Kolonne der Tabelle 3 enthält die kurzwellige Kante der Sequenz. In der dritten Kolonne stehen zum Vergleich die Bandenkanten der betreffenden Sequenz, welche in der Emission am stärksten auftreten (nach Wehrli und Miescher, l. c.).

Um Resonanzfluoreszenz von InCl, das sich in geringer Konzentration neben $InCl_2$ im Fluoreszenzgefäss befindet[1]), kann es sich nicht handeln, da keine Silberfunkenlinie mit den Absorptionsbanden von InCl koïnzidiert.

Die beobachtete Fluoreszenz ist also auf eine Photodissoziation zurückzuführen, die nach dem folgenden Schema verläuft:

$$InCl_2 + h\nu_{abs} \longrightarrow InCl^* + Cl \qquad (11, 1)$$

$$InCl^* \longrightarrow InCl + h\nu_{fl} \qquad (11, 2)$$

$InCl^*$ angeregtes InCl-Molekül,
$h\nu_{abs}$ absorbiertes Lichtquant,
$h\nu_{fl}$ als Fluoreszenzlicht emitiertes Lichtquant.

Das absorbierte Lichtquant gehört zu einem der drei langwelligeren Kontinua K_a, K_b oder K_c von $InCl_2$, denn das kurzwelligste Kontinuum K_d liegt im Schumanngebiet, kann also vom Licht der in Luft brennenden Funken nicht getroffen werden. Da die Fluoreszenz auch durch einen Zinkfunken angeregt wird, obschon dieser im Gebiet von Kontinuum K_a (2390 ÅE) nur sehr schwache Linien aufweist (vgl. Fig. 7), kann das wirksame Licht auch nicht diesem langwelligsten Kontinuum angehören. Als Anregungsgebiete kommen also nur K_b und K_c in Frage. Um diese beiden Wellenlängengebiete zu trennen, werden Kalkspatfilter in den Strahlengang eingeschaltet. Aus Fig. 7 ist ersichtlich, dass der 0,6 mm dicke Kalkspatfilter die Silberfunkenlinie bei 2060 ÅE noch durchlässt, alle kurzwelligeren aber zurückhält. Das so filtrierte Licht des Silberfunkens erregt nur eine schwache Fluoreszenz. Cadmium- und Zinkfunken regen mit dem gleichen Filter fast nicht mehr an, obschon sie im Gebiet von 2160 ÅE sehr starke Linien aufweisen. Das Absorptionskontinuum K_b, dessen Maximum genau bei 2160 ÅE liegt, scheidet deshalb aus. Als Anregungsgebiet für die gefundene Fluoreszenz von $InCl_2$ (Systeme A und B) muss also Kontinuum K_c (1960 ÅE) angesehen werden. Das filtrierte Funkenlicht trifft noch dessen langwelligen Ausläufer.

Durch Variation der Funkenelektroden und Filter wurde versucht, die beiden Systeme A und B getrennt anzuregen. Der Versuch misslang, und es war auch nicht möglich, eine deutliche Ver-

[1]) Die Anwesenheit der InCl-Moleküle im Dampf über $InCl_2$ wurde in den Absorptionsspektren festgestellt (vgl. § 5).

änderung der relativen Intensitäten zu erreichen. Daraus folgt, dass das Anregungsgebiet für das System A sich mit jenem für das System B vollständig deckt und mit ihm zusammen Kontinuum K_c von $InCl_2$ ausmacht.

Einstrahlung in K_d von $InCl_2$ (1818 ÅE) ist nur mit der Stickstoff-Vakuum-Apparatur möglich. Eine sechsstündige Bestrahlung mit einem Ag-Funken war ergebnislos. Eine 18-stündige Aufnahme mit einem Ca-Funken brachte ein einwandfreies Resultat: es erscheint in Fluoreszenz eine einzige Bande des Systems C von InCl. Es ist die Bande bei 2694 ÅE mit den Oszillationsquantenzahlen $v' = 0$, $v'' = 1$. Man kann dieses spärliche Ergebnis verstehen. Im Gegensatz zur Absorption erscheint nämlich das System C von InCl auch in Emission sehr schwach. Der Grund

Tabelle 4.

Fluoreszenz von $InBr_2$.

Im Fluoreszenzlicht beobachtete Sequenzen		Wellenlängen der in Emission intensivsten Kanten (nach Wehrli und Miescher, l. c.)
$v'-v''$	ÅE	ÅE
	System A von InBr	
−2	3820	3822, 3821
−1	3792	3790, 3789
0	3757	3759
1	3728	3728, 3727
2	3700	3702, 3701, 3700, 3698
3	3673	3673, 3672, 3670, 3669, 3668
	System B von InBr	
−2	3713	3712, 3711
−1	3681	3681
0	3650	3651
1	3624	3632, 3629, 3628, 3626, 3625, 3624

v', v'' = Oszillationsquantenzahlen im oberen und unteren Elektronenzustand.

dafür liegt nach Wehrli und Miescher (l. c.) in der Tatsache, dass schon der zweite Oszillationsterm des oberen Elektronenzustandes mit $v' = 1$ prädissoziiert. Die Banden, welche den höheren Oszillationszuständen mit $v' \geqq 1$ entsprechen, können deshalb weder in Emission noch in Fluoreszenz erscheinen.

Das Fluoreszenzspektrum enthält bei Einstrahlung im Schumanngebiet auch die beiden Resonanzlinien des Indiums, die aber auf die Photodissoziation von InCl zurückzuführen sind (vgl. § 16).

*

Fluoreszenzversuche mit Einstrahlung in die Kontinua K_a und K_b blieben ergebnislos. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Fluoreszenz ist in Fig. 8 schematisch dargestellt.

§ 12. *$InBr_2$*. $InBr_2$-Dampf fluoresziert, wenn man ihn mit dem Licht von offenen Zn-, Cd-, Al- oder Ag-Funken bestrahlt. Im Fluoreszenzspektrum erscheinen die Bandensysteme A und B des Moleküls InBr. (Expositionszeit 3 Stunden, Druck 0,1 mm Hg.) Die

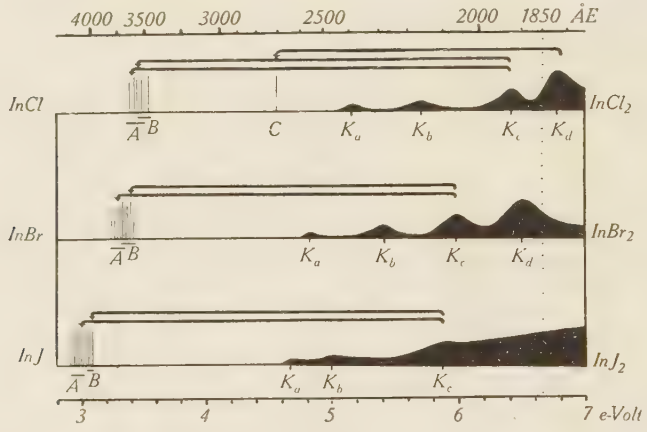


Fig. 8.

Absorption und Fluoreszenz der 3-atomaren In-Halogenide.
A, B, C = als Fluoreszenzlicht emittierte Bandensysteme von InX;
K_a, K_b, K_c, K_d = Absorptionsmaxima von InX_2.

Banden beider Systeme treten in Sequenzen zusammen, von denen die sicher beobachteten in Tab. 4 aufgezählt und mit den in Emission beobachteten Banden verglichen werden.

Filterversuche zeigen, dass das Anregungsgebiet dieser Fluoreszenz mit Kontinuum K_c von InBr (2060 ÅE) zusammenfällt: ein 0,6 mm dickes Kalkspatfilter vermindert nämlich die Anregung des Silberfunkens nur wenig, während ein Cadmiumfunke durch 18 mm Kalkspat hindurch nur noch äusserst schwach anzuregen vermag. Im ersten Fall ist die kürzeste Wellenlänge der erregenden Funkenlinien gleich 2060 ÅE (vgl. Fig. 7). Die Einstrahlung erfolgt also noch im Kontinuum K_c, während der gefilterte Cadmiumfunke bei 2195 ÅE nur noch den langwelligen Ausläufer dieses Kontinuums treffen kann.

Eine Anregung des Systems A allein ist auch hier nicht möglich. In Fig. 8 gehen deshalb die beiden Pfeile, welche zu den Bandensystemen A und B von InBr führen, vom gleichen Punkt

in Kontinuum K_c von $InBr_2$ aus. Einstrahlung in die beiden langwelligsten Kontinua K_a und K_b erregt keine Fluoreszenz. Auch die Photodissoziation, welche auf Absorption in K_d folgt, ist hier im Gegensatz zu $InCl_2$ nicht von Fluoreszenz begleitet.

§ 13. *InJ_2-Fluoreszenz.* InJ_2 fluoresziert ebenfalls. Zur Anregung geeignet sind offene Funken zwischen Zink-, Cadmium-, Silber-, oder am besten Eisenelektroden. In Fig. 9 ist ein Teil einer 7-stündigen Aufnahme abgebildet, die mit einem Eisenfunken bei einer Substanztemperatur von 230° C gemacht wurde. Eine Emissionsaufnahme von InJ (mit Geisslerrohr) ist daneben kopiert. Der

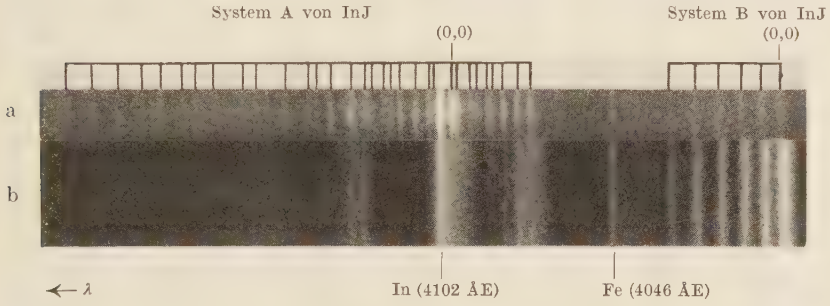


Fig. 9.
InJ_2-Fluoreszenz.

a) Fluoreszenzspektrum von InJ_2-Dampf, Anregung: Fe-Funken, Substanztemperatur 230°, Expositionszeit 7 h. (Die Indiumlinie 4102 ÅE gehört zur Fluoreszenz von InJ.)
b) Emissionsspektrum von InJ (Geisslerrohr).

Vergleich zeigt, dass auch das Fluoreszenzspektrum von InJ_2 die beiden Bandensysteme A und B des 2-atomaren Jodids enthält. Die starke Indiumlinie 4102 ÅE (Fig. 9) hat mit der Fluoreszenz von InJ_2 direkt nichts zu tun (vgl. § 16). Sie ist auf die Anwesenheit von InJ-Molekülen im Dampf von InJ_2 zurückzuführen. Bei den Bandensystemen A und B bestünde also die Möglichkeit, dass sie am InJ-Dampf selbst durch den linienreichen Eisenfunken als Resonanzfluoreszenz angeregt würden. Dies ist aber nicht der Fall, wie der folgende Versuch beweist: Bringt man eine Glasplatte in den Strahlengang des erregenden Lichtes, so löscht die Fluoreszenz vollkommen aus. Mit einem Kohle-Kobalt-Bogen hingegen lässt sich durch eine Glasplatte hindurch starke Resonanzfluoreszenz von InJ anregen. Auch bei InJ_2 werden also die Bandensysteme A und B nach erfolgter Dissoziation durch die angeregten InJ-Moleküle emittiert. Anregungsgebiet: Ein Kalkspatfilter von 3 mm Dicke (Anregung oberhalb 2080 ÅE) reduziert die Intensität der

Fluoreszenz etwa auf einen Drittel. 18 mm Kalkspat (λ = 2170 ÅE: Fig. 7) heben sie ganz auf. Das Anregungsgebiet für diese Dissoziationsfluoreszenz liegt also ungefähr bei 2100 AE (vgl. Fig. 8). Es ist als Kontinuum K_c zu bezeichnen und fällt mit dem kurzwelligsten der beobachteten, relativen Absorptionsmaxima zusammen (vgl. Absorption, § 6).

Das Fluoreszenzspektrum des Dampfes über InJ_2 enthält ausser dem in Fig. 9 wiedergegebenen Teil noch ein langwelligeres System, das sich von 5030 ÅE bis zur Empfindlichkeitsgrenze der Agfa-ISS-Platten bei 6600 ÅE erstreckt. Das Anregungsgebiet dieses Spektrums, welches keine Kantenstruktur erkennen lässt, liegt zwischen 2000 und 2200 AE. Bei Absorption in den Kontinua K_a und K_b wird keine Fluoreszenz beobachtet.

Deutung der Fluoreszenz.

§ 14. Die Ergebnisse der Fluoreszenzversuche an den 3-atomaren Indium-Halogeniden (Fig. 8) zeigen, dass sämtliche bekannten Emissionssysteme der 2-atomaren Indium-Halogenide in den Fluoreszenzspektren der 3-atomaren Salzdämpfe erscheinen. Kontinuum K_c von InX_2 (X = Cl, Br oder J) ist das Erregungsgebiet für die Bandensysteme A und B von InX. Das System C besitzt nur beim Chlorid einen stabilen oberen Zustand und tritt deshalb nur im Emissionspektrum von InCl auf. Es erscheint im Fluoreszenzlicht von $InCl_2$, wenn bei der Einstrahlung Kontinuum K_d getroffen wird. Bei Einstrahlung in die Kontinua K_a und K_b von InX_2 wird keine Fluoreszenz beobachtet. Das Fluoreszenzspektrum des Jodids enthält noch ein langwelliges, scheinbar kontinuierliches System. Die Indiumlinien 4102 und 4511 ÅE treten nicht auf, wenn die Anregung in einem der Kontinua K_a bis K_d erfolgt, sondern erst bei kurzwelligerer Anregung. Sie gehören zur Fluoreszenz von InX.

Den Kontinua K_a bis K_d sollen nun bestimmte Photodissoziationen der Moleküle InX_2 zugeordnet werden. Diese können auf drei verschiedene Arten dissoziieren:

$$InX_2 \longrightarrow InX + X \qquad (14, 1)$$

$$InX_2 \longrightarrow In + X + X \qquad (14, 2)$$

$$InX_2 \longrightarrow In + X_2 \qquad (14, 3)$$

Der Prozess (14, 3) ist äusserst unwahrscheinlich, da die beiden Halogenatome mit Valenzkräften nur an das Metallatom gebunden

sind[1]). Nun enthält aber die Fluoreszenz im InJ_2-Rohr das erwähnte langwellige System, welches dem J_2-Molekül zuzuordnen ist. Fluoreszenzaufnahmen am Joddampf[2]) bei Zimmertemperatur (Erregung durch Cadmium-Punktlampe) enthalten nämlich genau das gleiche System zwischen 5030 und 6600 ÅE, an dem nur bei sehr engem Spalt Anzeichen einer Kantenstruktur zu erkennen sind. Oldenberg[3]) beschreibt diese Fluoreszenz des J_2-Dampfes (200 ÅE breit um 5100 ÅE), die bei 2100 ÅE angeregt wird, unter der Bezeichnung „Photochemilumineszenz". Er beobachtet sie bei Anwesenheit von Stickstoff im Fluoreszenzgefäss. Bei den angewendeten Temperaturen von 260°—280° C im InJ_2-Gefäss ist der InJ_2-Dampf als merklich dissoziiert anzunehmen. Die darin vorhandenen J_2-Moleküle werden wie im Oldenberg'schen Versuch bei 2100 AE angeregt und durch Fremdgase (InJ und InJ_2) gestört. Das J_2-Spektrum in der Fluoreszenz von InJ_2 lässt sich so ohne die Annahme von (14, 3) erklären.

Jedem Absorptionsprozess in einem der Kontinua K_a—K_d von InX_2 folgt also ein Dissoziationsprozess vom Typus (14, 1) oder (14, 2), wobei noch zu entscheiden ist, in welchen Elektronenzuständen sich die abgetrennten Moleküle und Atome befinden. Nach Weihrli und Miescher (l. c.) besitzen die InX-Moleküle die folgenden Elektronenzustände: Der Grundzustand ist ein $^1\Sigma_0^+$-Term. Darüber liegen vier $^3\Pi$-Zustände: $^3\Pi_0^+$ und $^3\Pi_1$, die oberen Zustände der Systeme A und B und die Zustände $^3\Pi_0^-$ und $^3\Pi_2$, die sich in der Nähe der ersteren befinden, jedoch metastabil sind. Der obere Zustand des Systems C ist ein $^1\Pi_2$-Zustand. Er besitzt bei InCl ein flaches Minimum, bei InBr ist er instabil, jedoch auch flach verlaufend, und bei InJ abstossend. Die in den Prozessen (14, 1) und (14, 2) abgetrennten Halogenatome können sich in ihrem Grundzustand ($^2P_{3/2} - X$) oder im metastabilen Zustand ($^2P_{1/2} - X'$) befinden. Die Energieunterschiede der beiden Zustände betragen in Elektronvolt bei

Übergang	Cl	Br	J	
$X' - X$	0,1	0,45	0,94	e-Volt

[1]) Aus diesem Grunde ist die Möglichkeit, dass die beiden Halogenatome zugleich als gesättigtes Molekül abdissoziieren, in analogen Fällen nicht zur Deutung der Absorption oder der Fluoreszenz herangezogen worden. Vgl. auch die Untersuchungen an PbX_2 von B. Popov und H. Neujmin, Phys. Z. Sowj. **2**, 394, 1932; an BiX_3 von H. Neujmin, Phys. Z. Sowj. **2**, 422, 1932.

[2]) Die Fluoreszenzaufnahmen des Joddampfes stellte mir Herr cand. phil. W. Hälg zur Verfügung, wofür ich ihm bestens danke.

[3]) O. Oldenberg, Z. f. Phys. **25**, 136, 1924.

§ 15. *Einstrahlung in Kontinuum K_c von InX_2.* Die Fluoreszenzversuche beweisen, dass vom Kontinuum K_c mindestens zwei Prozesse ausgehen:

$$InX_2 + h\nu_c \longrightarrow InX^* + X \quad \text{(System A)} \qquad (15,1)\text{a}$$

$$InX_2 + h\nu_c \longrightarrow InX^{**} + X \quad \text{(System B)} \qquad (15,2)\text{a}$$

$h\nu_c$ ... in K_c absorbiertes Lichtquant
InX*, InX** ... InX-Moleküle in den Zuständen $^3\Pi_0^+$ und $^3\Pi_1$.

Bezeichnet man die Dissoziationsarbeit für den Prozess (14, 1) mit D_2[1]), die Energiedifferenz von InX** und InX mit $h\nu_B$ und die Summe der kinetischen Energie der dissoziierten Teile mit E_{kin}, so ergibt sich, wenn man von der Oszillationsenergie der beteiligten Moleküle absieht, aus (15, 2)a die Gleichung:

$$h\nu_c = D_2 + h\nu_B + E_{kin}\,, \qquad (15,3)$$

und hieraus die Ungleichung

$$D_2 \leqq h\nu_c - h\nu_B\,. \qquad (15,4)$$

Oder in Zahlen für

$InCl_2$	$D_2 \leqq 6{,}42 - 3{,}52 = 2{,}90$	e-Volt
$InBr_2$	$D_2 \leqq 5{,}98 - 3{,}38 = 2{,}60$	e-Volt
InJ_2	$D_2 \leqq 5{,}9 \ - 3{,}1 \ = 2{,}8$	e-Volt

Erfahrungsgemäss sind die Dissoziationsarbeiten bei den Jodiden kleiner als bei den Bromiden. Die oberen Schranken für D_2, welche sich aus den Prozessen (15, 2)a ergeben, entsprechen diesem Erfahrungssatz nicht. Sie können aber damit in Einklang gebracht werden, wenn man (15, 1)a und (15, 2)a durch

$$InX_2 + h\nu_c \longrightarrow InX^* + X' \qquad (15,1)\text{b}$$

und

$$InX_2 + h\nu_c \longrightarrow InX^{**} + X' \qquad (15,2)\text{b}$$

ersetzt, und also annimmt, das abgetrennte Halogenatom X' befinde sich im metastabilen Zustand $^2P_{\frac{1}{2}}$. Unter dieser Voraussetzung verkleinert sich die obere Schranke für D_2 um die Energiedifferenz zwischen X' und X. Es gilt dann:

	$InCl_2$	$InBr_2$	InJ_2	
$D_2 \leqq$	2,80	2,15	1,86	e-Volt

Diese neue Folge von oberen Schranken entspricht dem genannten Erfahrungssatz vollkommen. Der Schritt vom Chlorid zum Bromid ist, wie erwartet, grösser als jener vom Bromid zum Jodid.

Die Prozesse (15, 1)b und (15, 2)b sind im Potentialkurvenschema von $InCl_2$ eingezeichnet (Fig. 10). Die Absorption in Kon-

[1]) Leider liegen für diese Dissoziationsarbeiten keine thermochemischen Messungen vor.

tinuum K_c ist durch einen aufwärtszeigenden Pfeil dargestellt, der in zwei abstossende Zustände des Moleküls $InCl_2$ einmündet. Auf der rechten Seite der Figur sind die beiden $^3\Pi$-Zustände von InCl eingezeichnet, von denen die Emission der Systeme A und B ausgeht. Die beiden metastabilen Zustände $^3\Pi_2$ und $^3\Pi_0^-$ (in Fig. 10 nicht enthalten) liegen in der Nähe der beiden andern $^3\Pi$-Zustände. Es ist deshalb denkbar, dass der Absorption in Kontinuum K_c noch die zwei weiteren Prozesse

$$InX_2 + h\nu_c \longrightarrow InX' + X' \qquad (15, 5)$$
$$InX_2 + h\nu_c \longrightarrow InX'' + X' \qquad (15, 6)$$

zugehören. InX', InX'' sind metastabile Moleküle in den Zuständen $^3\Pi_2$ und $^3\Pi_0^-$.

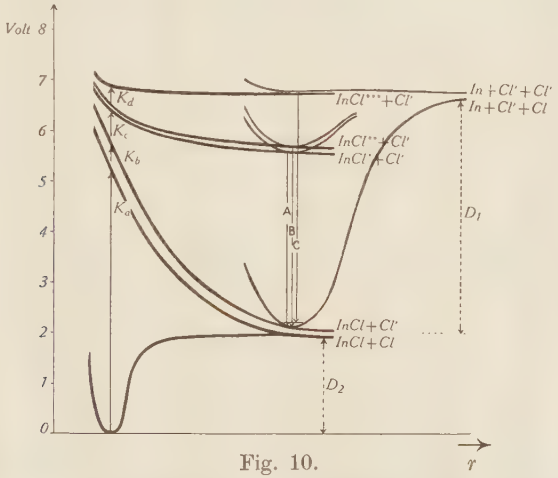


Fig. 10.
Potentialkurven von $InCl_2$ und InCl.

r = Abstand des zweiten Cl-Atoms vom Molekülrumpf in willkürlichen Einheiten.
D_1 = Dissoziationsarbeit von InCl.
D_2 = Dissoziationsarbeit für den Prozess: $InCl_2 \longrightarrow InCl + Cl$.

Da diese Prozesse strahlungslos verlaufen, lassen sie sich in Fluoreszenz nicht feststellen. Die Annahme ihrer Existenz würde aber das Missverhältnis zwischen der starken Absorption und der schwachen zugehörigen Fluoreszenz erklären.

Einstrahlung in Kontinuum K_d:

Die Anregung von *$InCl_2$* im Kontinuum K_d bewirkt die Emission einer Bande des Systems C von InCl, also den Prozess

$$InCl_2 + h\nu_d \longrightarrow InCl^{***} + Cl, \qquad (15, 7)\text{a}$$

oder

$$InCl_2 + h\nu_d \longrightarrow InCl^{***} + Cl' \qquad (15, 7)\text{b}$$

InCl*** InCl im $^1\Pi_1$-Zustand.

In welchem Zustand das Cl-Atom abdissoziiert (Cl oder Cl′), lässt sich nicht entscheiden, da der Energieunterschied (0,1 e-Volt) sehr gering ist. In Fig. 10 ist aus Analogie mit (15, 1)b der Prozess (15, 7)b eingezeichnet. Die Potentialkurve des oberen Zustandes des Systems C von InCl verläuft flach. Seine Schwingungszustände mit den Oszillationsquantenzahlen $v' \geqq 1$ sind prädissoziiert. Bei der Photodissoziation von $InCl_2$ kann ein InCl-Molekül auch in einen solchen prädissoziierten Zustand geraten. Das heisst, $InCl_2$ zerfällt dann in drei Teile (14, 2). Wehrli und Miescher, l. c., nehmen für die Dissoziation aus dem $^1\Pi_1$-Zustand den Zerfall in ein unangeregtes In ($^2P_{\frac{1}{2}}$) und ein metastabiles Halogenatom ($^2P_{\frac{1}{2}}$) als das Wahrscheinlichste an. Absorption in Kontinuum K_d bewirkte demnach bei manchen $InCl_2$-Molekülen den Prozess

$$InCl_2 + h\nu_d \longrightarrow InCl^{***} + Cl' \longrightarrow In + Cl' + Cl'. \qquad (15, 8)$$

Damit wäre auch die im Verhältnis zur Absorption (Tab. 1) geringe Intensität der Fluoreszenz verständlich. Die eingestrahlte Energie dient bei der Mehrzahl der Moleküle zu deren vollständigen Dissoziation.

Bei der Einstrahlung in Kontinuum K_d von $InBr_2$ wären es sogar 100%, die so dissoziieren; denn der $^1\Pi_1$-Zustand ist bei InBr instabil.

Aus Fig. 10 oder (15, 7)b entnimmt man die folgende Ungleichung:

$$D_2 \leqq h\nu_d - h\nu_C - E_{Cl'}, \qquad (15, 9)$$

in der $E_{Cl'}$ die Energiedifferenz zwischen Cl und Cl′, und $h\nu_C$ die Energiedifferenz zwischen InCl*** und InCl bedeutet. Setzt man die Energiewerte in e-Volt ein, so erhält man für

$InCl_2$: $\quad D_2 \leqq 6{,}78 - 4{,}62 - 0{,}1 = 2{,}06 \pm 0{,}06$ e-Volt[1]),

entsprechend für

$InBr_2$: $\quad D_2 \leqq 6{,}50 - 4{,}22 - 0{,}45 = 1{,}83 \pm 0{,}06$ e-Volt.

Bei Annahme von (15, 7)a ergeben sich etwas grössere Schranken: $D_2(InCl_2) \leqq 2{,}16$ und $D_2(InBr_2) \leqq 2{,}28$ e-Volt, die sich aber mit dem genannten Erfahrungssatz schlecht vertragen.

Für die strahlungslosen Dissoziationsprozesse, welche auf die

[1]) Unter der Voraussetzung, dass $GaCl_2$ in der gleichen Weise photodissoziiert wie $InCl_2$, bestimmt sich die obere Grenze der Dissoziationsarbeit D_2 von $GaCl_2$ zu 2,16 e-Volt oder 2,06 e-Volt, je nachdem ob das abdissoziierte Cl-Atom im $^2P_{3/2}$-Zustand oder im $^2P_{1/2}$-Zustand befindlich angenommen wird.

Erregung in den Kontinua K_a und K_b folgen, bleiben die beiden Möglichkeiten:

$$InX_2 + h\nu_a \longrightarrow InX + X \qquad (15, 10)$$

und

$$InX_2 + h\nu_b \longrightarrow InX + X' . \qquad (15, 11)$$

Auch diese Prozesse sind in Fig. 10 eingezeichnet.

§ 16. *Photodissoziation von InX.* Nachdem in den Absorptionsspektren festgestellt wurde, dass sich im Dampf über InX_2 auch InX-Moleküle befinden, ist zu erwarten, dass deren Fluoreszenz bei geeigneter Anregung im Fluoreszenzspektrum von InX_2 ebenfalls erscheint.

An reinem *InJ*-Dampf haben nämlich Weirli und Miescher, l. c., eine blaue Fluoreszenz festgestellt, deren Spektrum aus den beiden In-Linien 4102 und 4511 ÅE besteht. Die wirksamste Wellenlänge für die Anregung dieses Prozesses ist 1930 ÅE. Das Halogenidmolekül dissoziiert in ein unangeregtes Halogenatom und ein angeregtes In-Atom (^{2}S-Zustand) nach dem Schema

$$InX + h\nu_{abs} \longrightarrow In^* + X . \qquad (16, 1)$$

Der entsprechende Prozess bei InBr wurde von Sedow und Filipow[1]) beschrieben. Die beiden Verfasser bestimmen (ohne Vakuumapparatur) die obere Grenze für die Wellenlänge des dissoziierenden Lichtes zu 1960 ÅE.

An dem mit *$InBr_2$* gefüllten Rohr lässt sich mit Hilfe von offenen Funken (Cd, Ag, Al) feststellen, dass die Wirksamkeit der Funkenlinien umso grösser ist, je näher ihre Wellenlängen bei 1850 ÅE liegen. Brennt der Al-Funke in Stickstoff statt in Luft, so verstärkt sich die Fluoreszenz. Im Schumanngebiet ist auch der Zn-Funke stark wirksam, der in Luft keine Fluoreszenz hervorruft. Das Gebiet grösster Wirksamkeit muss also wenig unter 1850 ÅE liegen und zwar an einer Stelle, wo sich starke Al- und Zn-Linien befinden. Aus Fig. 7 kann man entnehmen, dass es sich sehr wahrscheinlich um das Gebiet zwischen 1820 und 1835 ÅE mit den Linien Zn 1834, Zn 1822, Al 1833 und Al 1828 ÅE handelt.

Die Fluoreszenzversuche an dem mit $InCl_2$ gefüllten Gefäss zeigen, dass die (16, 1) entsprechende Photodissoziation von *InCl* erst bei Anregung im Schumanngebiet eintritt. Okular lässt sich beobachten, dass Zn- und Al-Funken anregen, jedoch nur bei gutem Vakuum im Ofen (ca. 0,001 mm Hg). Das Anregungsgebiet muss deshalb unter 1700 ÅE liegen, denn bei einem Druck von 10 mm Hg wäre eine 10 cm dicke Luftschicht für längere Wellen noch durchlässig. Nach unten wird das Anregungsgebiet von der Durch-

[1]) J. Sedow und A. Filipow, C. r. Acad. U.R.S.S. **4**, 377, 1934.

lässigkeitsgrenze des Quarzes beschränkt. Die stärkste Fluoreszenz zeigt sich bei einer Substanztemperatur von 220° C. Das Quarzfenster wird dann etwa 280° C warm sein und deshalb nur bis ca. 1600 AE durchlässig. Der Zn-Funke erregt stärker als der Al-Funke. Ein Vergleich der beiden Funkenspektren zwischen 1600 und 1700 AE macht die stärkere Anregung von Zink verständlich (vgl. Fig. 7) und lässt das Gebiet grösster Wirksamkeit bei 1640 AE vermuten. Zwischen den Linien 1612 und 1670 ÅE hat nämlich der Al-Funke keine weiteren starken Linien, während im gleichen Gebiet 5 starke Zn-Linien (1652, 1645, 1633, 1629, 1620 ÅE) liegen.

Aus der Atomfluoreszenz lassen sich obere Grenzen für D_1, die Dissoziationsenergie von InBr und InCl bestimmen. Es gilt:

$$D_1 \leqq h\nu_{\text{wirksam}} - h\nu_{\text{Fluoreszenz}}. \qquad (16, 2)$$

Für *InBr*: $\lambda_{\text{wirksam}} = 1830$ ÅE,

$$\nu_{\text{wirksam}} = 54680 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_{\text{Fluoreszenz}} = 24370 \text{ cm}^{-1}$$
$$D_1(\text{InBr}) \leqq 30310 \text{ cm}^{-1}$$
$$D_1(\text{InBr}) \leqq 3{,}74 \text{ e-Volt}$$

Für *InCl*: $\lambda_{\text{wirksam}} = 1640$ ÅE,

$$\nu_{\text{wirksam}} = 60980 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_{\text{Fluoreszenz}} = 24370 \text{ cm}^{-1}$$
$$D_1(\text{InCl}) \leqq 36610 \text{ cm}^{-1}$$
$$D_1(\text{InCl}) \leqq 4{,}51 \text{ e-Volt}$$

Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von Wehrli und Miescher, l. c., aus den Absorptionsspektren bestimmten Werten:

$$D_1(\text{InBr}) = 3{,}8 \pm 0{,}4 \text{ e-Volt}^1),$$
$$D_1(\text{InCl}) = 4{,}5 \pm 0{,}3 \text{ e-Volt}.$$

Diskussion.

In Tabelle 5 sind die zur Deutung von Absorption und Fluoreszenz der 3-atomaren Indiumhalogenide herangezogenen Photodissoziationsprozesse zusammengestellt.

Bei den Dissoziationen, die auf Absorption in Kontinuum K_d folgen (letzte Kolonne von Tab. 5), ist der Anteil der kinetischen Energie am kleinsten. Sie ergeben deshalb die kleinsten oberen Grenzen für die Dissoziationsarbeit $D_2(\text{InX}_2 \longrightarrow \text{InX} + \text{X})$. Der für InCl_2 bestimmte Wert ($D_2 = 2{,}06$ e-Volt) stimmt gut überein mit der Schätzung von Miescher[2]): $D_2 = 2$ e-Volt.

[1]) An der zitierten Stelle der Arbeit von M. Wehrli und E. Miescher, H.P.A. **7**, 298, 1934, liegt ein Druckfehler vor: p. 330 Zeile 25 lies: 3,8 ± 0,4 e-Volt, statt 3,2 ± 0,4 e-Volt.

[2]) E. Miescher, H.P.A. **9**, 693, 1936.

Pringsheim und Rosen[1]) behaupten (in Anlehnung an Beobachtungen von Terenin[2]), bei allen Halogeniddämpfen der Zusammensetzung MJ_2 bewirke die Einstrahlung im Gebiet von 2100 ÅE eine gelbe J_2-Fluoreszenz (Oldenberg, l. c.: Photochemilumineszenz). Die Fluoreszenz im Rohr mit InJ_2 entspricht ihrer Behauptung. Obschon eine vollständige Erklärung dieser Erscheinung noch aussteht, darf behauptet werden, dass es sich um eine Fluoreszenz der durch Fremdgase gestörten J_2-Moleküle handelt, wobei die Natur der Fremdgase unwesentlich scheint.

Tabelle 5.

Photodissoziationen der 3-atomaren In-Halogenide.

Salz \ Anregung	K_a	K_b	K_c	K_d
$InCl_2 + h\nu_{abs} =$	$InCl + Cl$	$InCl + Cl'$	$InCl^* + Cl'$ $InCl^{**} + Cl'$ $InCl' + Cl'$ $InCl'' + Cl'$	$InCl^{***} + Cl'$ $InCl + Cl' + Cl'$
$InBr_2 + h\nu_{abs} =$	$InBr + Br$	$InBr + Br'$	$InBr^* + Br'$ $InBr^{**} + Br'$ $InBr' + Br'$ $InBr'' + Br'$	$InBr + Br' + Br'$
$InJ_2 + h\nu_{abs} =$	$InJ + J$	$InJ + J'$	$InJ^* + J'$ $InJ^{**} + J'$ $InJ' + J'$ $InJ'' + J'$	

* angeregter Zustand, ′ metastabiler Zustand.

Zum Schlusse sollen die untersuchten In-Verbindungen mit den entsprechenden Verbindungen der Metalle aus der 2. Gruppe des periodischen Systems verglichen werden: Wie die 3-atomaren In-Halogenide zeigen auch die 3-atomaren Hg-Halogenide im fernen Ultraviolett je 4 Absorptionsmaxima. Die Absorption der CdX_2- und ZnX_2-Moleküle ist im Ultraviolett ebenfalls kontinuierlich. Durch die Aufnahme dieses kurzwelligen Lichtes werden die Halogenidmoleküle zerlegt. Dabei kann Fluoreszenz auftreten. Das Fluoreszenzlicht der Halogenide MX_2 besteht aus den Emis-

[1]) P. Pringsheim und B. Rosen, Z. f. Phys. **50**, 1, 1928.
[2]) A. Terenin, Z. f. Phys. **44**, 713, 1927.

sionsspektren der zugehörigen 2-atomaren Moleküle MX, gleichgültig, ob das Metallatom M der 2. oder der 3. Gruppe des periodischen Systems angehört[1]. Metall- oder Halogenspektren treten nirgends auf.

Tabelle 6.

Dissoziationsenergien (Vergleich zwischen den 3-atomaren Hg- und In-Salzen)

Salz	D_1	D_2	D_2/D_1
$HgCl_2$	1,4 e-Volt	3,1 e-Volt	2,2
$HgBr_2$	1,1 „	2,7 „	2,4
HgJ_2	0,6 „	2,2 „	3,6
$InCl_2$	4,5 „	2,0 „	0,44
$InBr_2$	3,7 „	1,8 „	0,49
InJ_2	3,0 „	1,8 „	0,6

$D_1(MX \rightarrow M + X)$; $D_2(MX_2 \rightarrow MX + X)$

Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich bei den Dissoziationsenergien der verschiedenen Salze. Aus Tab. 6 entnimmt man, dass bei den Quecksilbersalzen das erste Halogenatom schwächer an das Metall gebunden ist als das zweite Halogenatom an das 2-atomare Molekül. Es besteht sogar die Beziehung:

$$D_2/D_1 > 2 .$$

Auch für die Cd- und Zn-Halogenide gilt:

$$D_2/D_1 \approx 2 .$$

Bei den In-Salzen ist jedoch umgekehrt das erste Halogenatom fast doppelt so stark gebunden wie das zweite, d. h.

$$D_2/D_1 \approx \tfrac{1}{2} .$$

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach, möchte ich an dieser Stelle für sein reges Interesse am Fortgang der vorliegenden Arbeit danken. Vor allem habe ich Herrn Prof. Dr. M. Wehrli für die Anregung zu dieser Arbeit und seine dauernde Unterstützung durch wertvolle Ratschläge und Hinweise zu danken. Freundliche Winke verdanke ich den Herren Prof. Dr. E. Miescher und P. D. Dr. K. Wieland.

[1]) Nur bei $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ und $CdCl_2$ sind weder Fluoreszenz- noch Emissionsspektren der zugehörigen 2-atomaren Moleküle bekannt.

Curriculum vitae.

Am 11. April 1914 wurde ich als Sohn des Gustav und der Lisette Wenk, geb. Bider, in meiner Heimatstadt Basel geboren. Ich erhielt den Namen Gustav Wilhelm. Mein Vater war damals Lehrer, 1925 wurde er in den Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt gewählt.

Von 1920—1932 besuchte ich die Basler Schulen und bestand im Frühjahr 1932 am math.-naturw. Gymnasium die eidg. Maturitätsprüfung, Typus C. Ich begann mein Studium im S.S. 1932 an der Universität Basel. Im Herbst 1934 liess ich mich an der Universität Paris für ein Jahr immatrikulieren. Seit dem Herbst 1935 bin ich wieder in Basel. 1936 bestand ich den fachwissenschaftlichen Teil des Mittellehrer- und 1937 den des Oberlehrerexamens. Nach dem Besuch des Seminarkurses 1937/38 erhielt ich meine beiden Lehrerdiplome. Danach vikarierte ich an verschiedenen Gymnasien und seit dem Frühjahr 1940 wurde mir ein festes Vikariat am math.-naturw. Gymnasium übertragen. Das Nebenfachexamen in Zoologie legte ich 1937, diejenigen in Mathematik und theoretischer Physik 1940 ab.

Im Winter 1938 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Wehrli die vorliegende Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Proff. und Drs.:

Basel: P. Buchner, H. Gschwind, P. Häberlin, E. Handschin, A. Hagenbach, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, A. Portmann, G. Senn, O. Spiess, M. Wehrli, J. West, G. Wolff, H. Zickendraht.

Paris: E. Bloch, E. Borel, F. Joliot, G. Julia, P. Langevin, H. Lebesgue, P. Montel, F. Perrin.